

機能性金属クラスターの創製とその光触媒活性部位への活用

(東理大院総合化学) 根岸雄一

Creation of Functionalized Metal Clusters and Their Application to Photocatalysts

(Tokyo University of Science) Yuichi Negishi

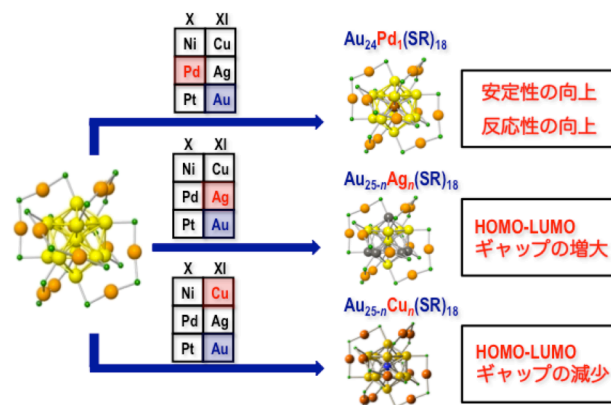
【序】

2nm以下のサイズの小さな金属クラスターは、対応するバルク金属では見られないサイズ特異的な物理的/化学的性質を示すことから、新規機能性ナノ物質として大きな注目を集めている。なかでも、チオラートによって保護された金クラスター($\text{Au}_n(\text{SR})_m$)は高い安定性を有するため、材料として高い可能性を秘めている。近年では、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ を原子レベルの精度で精密に合成することが可能となった[1-8]。これら $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ については、その安定組成、電子/幾何構造、物理的/化学的性質について、多くの知見が得られてきている。

我々は現在、こうした $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターを高機能化させることで、安定かつ高機能なナノ物質を創製することを目指している。そこで、魔法数と呼ばれる特異的に安定な $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターに対する高機能化手段の探索に取り組んでいる。既に多くの気相研究から明らかにされているように、小サイズ領域の金属クラスターにおいては、異種原子のドーピングがその安定性や物理的/化学的性質に大きな影響を与える。魔法数 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターにおいても、異原子ドーピングはその基本的性質に大きな影響を与えると期待される。こうした観点から、我々は、異原子ドーピングが魔法数 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターの安定性や物理的/化学的性質に与える影響について調べている。こうした研究を通して、魔法数 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターの高機能化手段を確立するとともに、実際に安定かつ高機能なナノ物質を創製することを目指している。また、これらの研究と並行して、合成した精密金属クラスターを精密ナノ化技術が求められる材料に活用することで、材料を高機能化させることにも取り組んでいる。本講演では、こうした研究から得られた最新の研究結果について報告する。

【魔法数 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターへの異原子ドーピング】

我々は、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ や $\text{Au}_{38}(\text{SR})_{24}$ などの魔法数 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターにパラジウムを1個もしくは2個だけドーブしたクラスター($\text{PdAu}_{24}(\text{SR})_{18}$ 及び $\text{Pd}_2\text{Au}_{36}(\text{SR})_{24}$)を精密に合成することに成功した[9,10]。合成したクラスターに関する研究より、パラジウムドーブは、 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターの安定性[9,10]や、配位子交換反応に対する反応性[11]、アルコール酸化反応に対する触媒活性[12]を向上させることが明らかになった(図1)。同族の銀や銅については、調製条件を変化させることで、 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ へのドーブ原子数を連続的に変化させることに成功した。こうした方法により、12個までの銀原子を $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ にドーブさせることに成功した[13]。銅ドーブに関しては、ドーブにより安定性の著しい低下が観測された[14]。そこで、配位子にセレンラート[15]を用いることにより、こうした不安定化を克服し、その結果、9個までの銅を $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ にドーブすることに成功した[16]。得られた一連の $\text{Ag}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SR})_{18}$ ($n = 1-12$)及び $\text{Cu}_n\text{Au}_{25-n}(\text{SR})_{18}$ ($n = 1-9$)の電子構造に関する研究より、銀ドーブはクラスターのHOMO-LUMOギャップを連続的に増大させ、クラスターのフォトルミネッセンス波長を短波長シフトさせること[13]、一方、銅ドーブはクラスターのHOMO-LUMOギャップを連続的に減少させ、クラスターのフォトルミネッセンス波長を長波長シフトさせることが明らかになった[14,16](図1)。こうした知見は、異原子ドーピングにより魔法数 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターに新たな性質を付与する上での設計指針に繋がると期待される。

図1. 魔法数 $\text{Au}_n(\text{SR})_m$ クラスターへの異原子ドーピング.

【Au₂₅(SG)₁₈の光触媒活性部位への活用】

化石燃料の枯渇が懸念される今日においては、環境負荷の低い次世代エネルギーへの転換が求められている。水素は燃やしても水になるだけのクリーンなエネルギーであり、その製造手段として、太陽光と半導体光触媒を用いた水の完全分解反応が注目されている。こうした光触媒材料は多くの場合、半導体光触媒と助触媒ナノ粒子から構成されている。助触媒ナノ粒子を光触媒上に担持させる方法としては光電着法や含浸法などが一般的に用いられるが、こうした方法では助触媒ナノ粒子の粒径を厳密に制御することは一般に困難である。一方、液相還元法を用いると液相中にて粒径の小さなナノ粒子を単分散で合成することが可能である。そして合成されたナノ粒子を光触媒上に吸着させ、その配位子を除去すれば、光触媒上に粒径の制御されたナノ粒子を単分散で担持させることが可能である。Au_n(SR)_m クラスタは、1 nm 程度の粒径でクラスタを合成することが可能であり、さらにそれらは原子レベルの精密さで合成することが可能である。こうした Au_n(SR)_m を前駆体に用いれば、微小なクラスタを単分散で光触媒上に担持でき、それによる、光触媒活性の向上が期待される。また、Au_n(SR)_m については、様々なサイズ(粒径)のクラスタを合成でき、さらに、原子精度で一部の金属を異種原子にて置換することも可能である。これらのクラスタを前駆体に用いれば、助触媒のサイズや化学組成が光触媒活性に与える影響を原子レベルの分解能で明らかにし、それにより、高活性光触媒創製に対する新たな設計指針が得られると期待される。そうした期待から、グルタチオン保護 Au₂₅ クラスタ (Au₂₅(SG)₁₈) を前駆体として、微小金クラスタの水分解光触媒上への担持を行うとともに、その光触媒活性への影響について調べた。

実験では、Au₂₅(SG)₁₈ を BaLa₄Ti₄O₁₅ 光触媒上に吸着させ、得られた光触媒を電気炉にて焼成することで Au₂₅(SG)₁₈ の配位子を除去した(図2)。こうした方法により、微小な金クラスタが光触媒上に単分散で担持された[17]。水分解光触媒活性の測定より、こうして得られた光触媒 (Au₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅) は、従来法(光電着法)にて金ナノ粒子(10~30nm)を担持させた光触媒 (Au_{NP}-BaLa₄Ti₄O₁₅; 0.5 wt% Au) よりも、2.6 倍高い光触媒活性を示すことが明らかになった[17]。こうして微小金クラスタが担持されると光触媒活性が向上する理由には、助触媒表面の割合の増加が関係していると予想される。助触媒担持は光触媒本体の光吸収を減少させるが、微小化により、活性サイトと光子吸収面の確保が同時に達成されたため、光触媒活性が向上したと予想される。一方、金は 2 nm 以下まで微小化すると、バルクとは異なるサイズ特異的な電子構造を発現させる。本研究にて使用した Au₂₅-BaLa₄Ti₄O₁₅ についても、その光学吸収スペクトルには吸収の立ち上がりが観測されたことから、担持された微小金クラスタはバンドギャップをもち、バルクとは異なるサイズ特異的な電子構造を発現させていると考えられる。こうした特異的な電子構造の発現が、表面での反応を促進する、逆反応を抑制する、もしくは光触媒の電荷分離能を向上させるため、高い光触媒活性が発現しているとも考察される。

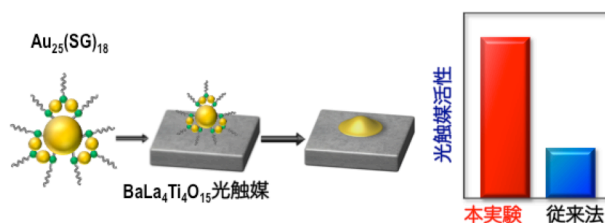


図 2. Au₂₅(SG)₁₈ の光触媒活性部位への活用。

- [1] Y. Negishi & T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 4046 (2003). [2] Y. Negishi & T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 6518 (2004). [3] Y. Negishi & T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 5261 (2005). [4] Y. Negishi & T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 13464 (2005). [5] Y. Negishi & T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 12034 (2006). [6] Y. Negishi & T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 7230 (2007). [7] Y. Negishi & T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 11322 (2007). [8] Y. Negishi & T. Tsukuda, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 130 (2008). [9] Y. Negishi, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 6219 (2010). [10] Y. Negishi, *et al.*, *Chem. Commun.*, 48, 660 (2012). [11] Y. Negishi, *et al.*, *Nanoscale*, 5, 508 (2013). [12] T. Tsukuda, *et al.*, *ACS catalysis*, 2, 1624 (2012). [13] Y. Negishi, *et al.*, *Chem. Commun.*, 46, 4713 (2010). [14] Y. Negishi, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 2209 (2012). [15] Y. Negishi, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, 2649 (2012). [16] Y. Negishi, *et al.*, *Chem. Commun.*, 49, 5447 (2013). [17] Y. Negishi, *et al.*, *Nanoscale*, 5, 7188 (2013).

Coherent acoustic phonon dynamics of gold nanorods and their environmental effects by transient absorption spectroscopy

(Kwansei Gakuin Univ.) ○Li Wang, Syouhei Takeda, Naoto Tamai

[Introduction] Metal nanoparticles have attracted much interest due to the unique properties of surface plasmon resonance and surface enhanced electric field. With the light irradiation, the relaxation of excited plasmon modes follows the processes of electron-electron scattering, electron-phonon coupling and coherent acoustic phonon vibration combined with heat dissipation to the surroundings. A frequency range from 1 GHz to 1 THz of acoustic phonon vibration have been observed for small sized metal nanoparticles. This kind of mechanical property of metal nanostructures can be applied in ultrasensitive mass sensors and ultrafast sound sources. In this report, ultrafast dynamics of gold nanorods (Au NRs) and nanospheres (Au NSs) dispersed in poly(vinyl alcohol) (PVA) films were investigated at various temperatures. Extensional mode of coherent acoustic phonon vibration for Au NRs and breathing mode for Au NSs were observed. The effects of environments on coherent acoustic phonon vibration for Au NRs were discussed in terms of the mechanical interaction of the polymer matrix and the liquid-solid coupling of the solution.

[Experiments] Five kinds of Au NRs were gifted from Dai-Nippon-Toryo Co., Ltd and four kinds of Au NSs were commercially purchased from Aldrich. Concentrated Au NRs (or NSs) in aqueous solution was dispersed in 2 wt% PVA solutions and spin-casted on glass slides, which left various molar ratios of Au NR to PVA (1 to 400~40,000). Transient absorption (TA) spectroscopy was performed with a conventional pump-probe method described previously.^[1]

[Results and Discussion] A representative TEM image of Au NRs is shown in Fig. 1a. The width and length of Au NRs are around 9 nm and 46 nm by fitting the histograms for over 100 nanorods with Lognormal distribution functions. The extinction spectra of Au NRs with 46-nm length in PVA matrix and aqueous solutions are shown in Fig. 1(b). Both transverse- and longitudinal- surface plasmon modes for Au NRs in PVA matrix are red-shifted as compared with those for Au NR solutions due to the

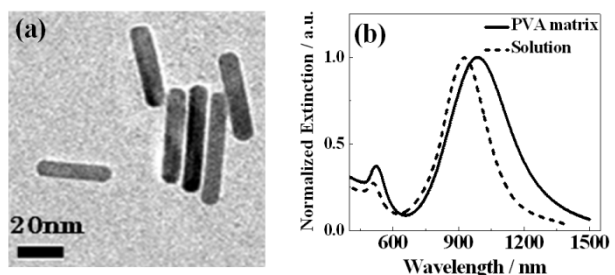


Fig. 1 A TEM image of Au NRs with 9-nm width and 46-nm length (a) and normalized extinction spectra of NRs embedded in PVA matrix and dispersed in aqueous solution (b).

difference of the refractive index between PVA matrix ($n = 1.53$) and aqueous solution ($n = 1.33$).

Time dependences of bleaching peak wavelengths can be obtained by roughly fitting some of Gauss functions to TA spectra of Au NR and NS samples. The period of coherent acoustic phonon vibration was estimated by fitting a damped cosine function to the decay profile of

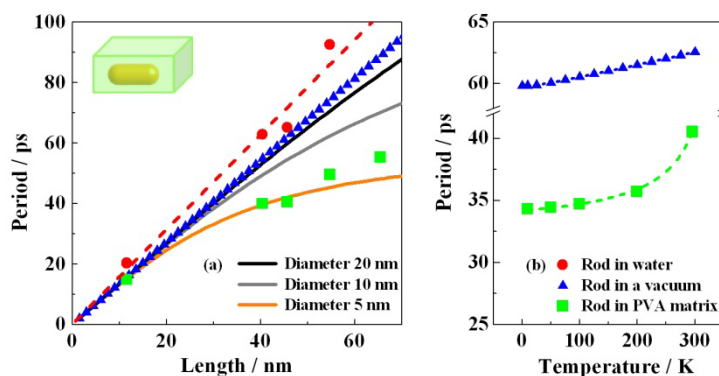


Fig. 2 Experimental periods of coherent phonon vibration of Au NRs in PVA matrix (square), in water (circle) and in vacuum (triangle) were plotted as a function of Au NR length (a). The simulated periods based on pile-soil interaction model are plotted by the solid lines corresponding to 20, 10 and 5 nm diameter of Au NRs. Oscillation periods of Au NRs in PVA matrix (46-nm length) and calculated periods by using Young's modulus $E_{[100]}$ of bulk Au were plotted as a function of temperature (b).

bleaching peaks. The oscillation periods of Au NRs in PVA matrices become smaller than the calculations while those of Au NRs in aqueous solution present a bit larger values in Fig. 2a. It is very clear that the oscillation periods of Au NRs are shifted with the surrounding environments. The environmental effects on coherent acoustic phonon vibration for Au NRs were discussed in terms of the mechanical interaction of the polymer matrix and the liquid-solid coupling of the solution.^[2,3] A simplified model of pile-soil interaction was introduced for Au NRs in PVA matrix. By considering of the elastic and viscous properties of PVA matrix, the oscillation period of Au NR was found to be affected by their mechanical interaction. The calculated periods were in good agreement with the experimental data as shown by the solid lines in Fig. 2a.

In Fig. 2b, the oscillation periods of Au NRs were experimentally 15 % decreasing from 40.5 ps to 34.3 ps with the decrease of temperature from 294 K to 10 K, while the period of extensional mode for a 46-nm rod was only 4 % decreased by using the elastic property of bulk Au with [100] growth direction. The elastic property of PVA is also changed with the temperature. Therefore, the contribution from PVA matrix should be considered for the temperature effect on the periods of Au NRs.

[References]

- [1] Wang, L.; Kiya, A.; Okuno, Y.; Niidome, Y.; Tamai, N., *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 054501.
- [2] Zijlstra, P.; Tchebotareva, A. L.; Chon, J. W. M.; Gu, M.; Orrit, M., *Nano Lett.* **2008**, 8, 3493-3497.
- [3] Chakraborty, D.; van Leeuwen, E.; Pelton, M.; Sader, J. E., *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 8536-8544.

1C14

多面体金ナノ構造体のコヒーレント音響フォノン

ダイナミクス環境効果と振動モード解析

(関学大・理工, 京大・化研*) ○竹田祥平, 王 莉, 寺西 利治*, 玉井 尚登

Environmental effects on the coherent acoustic phonon dynamics

and vibration mode analysis of polyhedral gold nanoparticles

(Kwansei Gakuin University, Kyoto University*)

○Shohei Takeda, Li Wang, Toshiharu Teranishi*, Naoto Tamai

【序】金ナノ構造体における局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) バンドは, そのサイズ, 形状, 周囲の環境に応じて変化すると共に, 光励起によるコヒーレント音響フォノンの発生に伴う構造変化により, 周期的に時間変化することが知られている。以前の我々の研究から, 金ナノロッドの **extensional mode** に対応した振動周期はその水分散液と PVA 薄膜とでは大きく異なった。この変化は球状金ナノ粒子では観測されず, 金ナノロッドの **extensional mode** 特有の現象である。この現象の原因解明のために本研究では, 結晶面の揃った様々な多面体金ナノ粒子を用いて, その水分散液と PVA 薄膜それぞれのブリーチピークダイナミクスの解析より, コヒーレント音響フォノンの振動周期の媒質依存性を見積もったので報告する。

【実験】それぞれの多面体金ナノ粒子水分散液を 2 mL の容器に入れ, 12000 rpm で遠心分離を 15 分間行い, 上澄液を除去した後, 蒸留水を加えることで金ナノ粒子を再分散させた。この操作を 3 回繰り返すことで過剰の界面活性剤の除去を行った。この金ナノ粒子水分散液を 2 wt%PVA 水溶液に分散させ, ピラニア溶液で洗浄したガラス基板上に数滴キャストし, 乾燥させたものを金ナノ粒子 PVA 薄膜とした。今回用いた正八面体金ナノ粒子は 8 つの結晶面が [111] に揃った構造をとっている [1]。

これらの調製した金ナノ粒子水分散液と金ナノ粒子 PVA 薄膜それぞれを Ti:Sapphire laser の基本波を BBO に通して発生させた第二高調波 ($\lambda_{ex} = 400 \text{ nm}$) をポンプ光, フェムト秒白色光をプローブ光として過渡吸収分光測定を行った。

【結果と考察】図 1 に長軸および短軸の長さの平均がそれぞれ 48.1 nm, 9.5 nm である金ナノロッド水分散液のブリーチピークダイナミクス, 図 2 に金ナノロッド PVA 薄膜のブリーチピークダイナミクスをそれぞれ示す。振動周期は cosine 関数と指数関数の和としてブリーチピークダイナミクスの解析から見積もった。それぞれの解析から, 金ナノロッド水分散液と金ナノロッド PVA 薄膜とでは振動周期に大きな違いがみられた。この媒質の違いによる振動周期の変化は他の金ナノロッドにもみられ, その振動周期は水分散

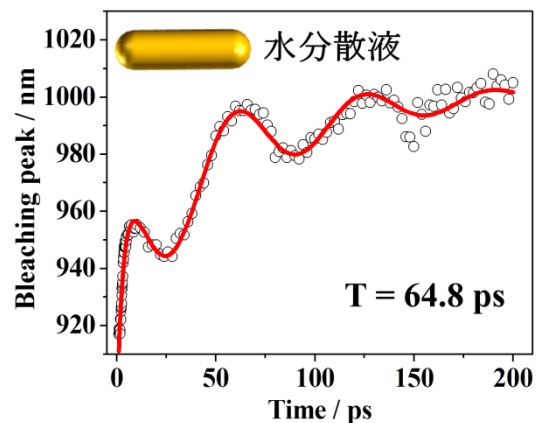


図 1. 金ナノロッド水分散液のブリーチピークダイナミクス

液, PVA 薄膜のそれぞれにおいて長軸の長さに対して, 異なる傾きで線形的に増加した。以前の我々の研究から, 用いた金ナノロッドは主軸方向が [100] 方向に成長した単結晶であることが分かっている [2]。同様の実験を多結晶である球状金ナノ粒子を用いて行ったところ, 金ナノロッドにみられたような媒質の違いによる振動周期の大きな変化はみられなかった。これらをふまえ, 結晶面の揃った様々な多面体金ナノ粒子を用いて同様の実験を行った。図 3 に平均稜長が 57.8 nm である正八面体金ナノ粒子水分散液のブリーチピークダイナミクスを高速フーリエ変換 (FFT) による解析した結果を示す。図 3 より, 正八面体金ナノ粒子の振動は金ナノロッドとは違い複数の振動成分を含んでいる。この結果からブリーチピークダイナミクスの解析を行い, 見積もった振動周期はそれぞれ 8.6 ps, 22.5 ps, 33.1 ps となった。PVA 薄膜においても FFT による解析から 3 つの周波数成分が得られ, 見積もった振動周期はそれぞれ 8.3 ps, 21.9 ps, 32.0 ps となり, 水分散液とほぼ同じ値となった。図 4 には正八面体金ナノ粒子水分散液のブリーチピークダイナミクスを示す。図 4 より, 正八面体金ナノ粒子水分散液のブリーチピークダイナミクスは明らかに振動周期が一定でなく, FFT 解析にもみられたように複数の周波数成分が重なっている。また FFT の解析から, 30 GHz 付近にあるメインの振動と考えられる振動モードを工学シミュレーションソフトを用いて解析したところ breathing mode と思われる対称的な振動がみられた。立方体金ナノ粒子や立方八面体金ナノ粒子などの結晶面の揃った多面体金ナノ粒子のコヒーレント音響フォノンの媒質依存性や振動モード解析についても報告する。

【参考文献】

- [1] M. Eguchi, D. Mitsui, Hsin-Lun Wu, R. Sato, T. Teranishi, *Langmuir*, **28**, 9023 (2012).
 [2] L. Wang, A. Kiya, Y. Okuno, Y. Niidome, N. Tamai, *J. Chem. Phys.*, **134**, 054501 (2011).

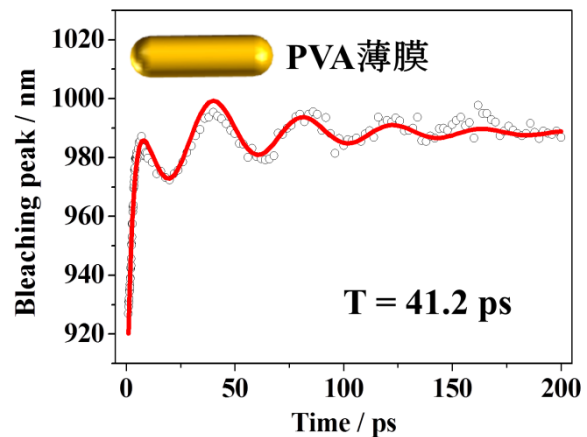


図 2. 金ナノロッド PVA 薄膜のブリーチピークダイナミクス

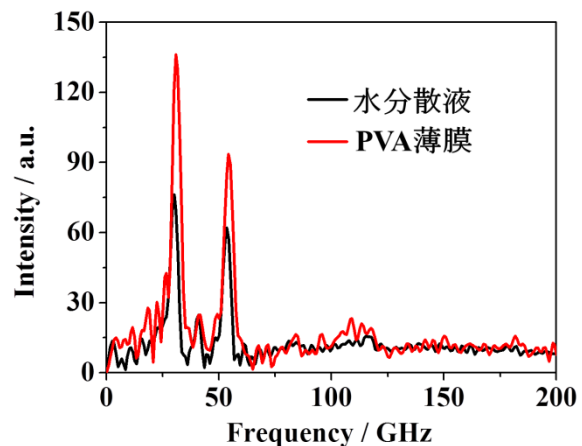


図 3. 正八面体金ナノ粒子水分散液の FFT スペクトル

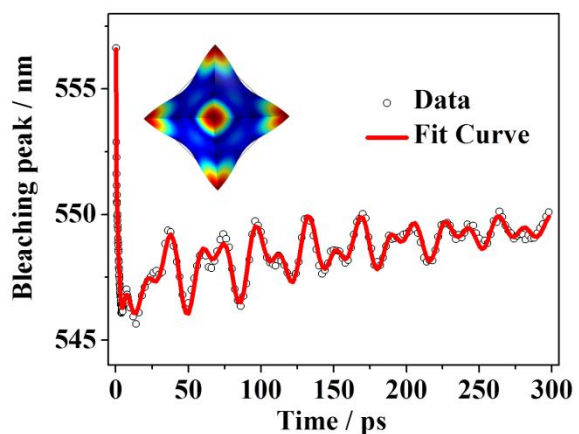


図 4. 正八面体金ナノ粒子水分散液のブリーチピークダイナミクス

サブピコ秒時間分解 X 線回折法と過渡吸収分光法による
金島状膜の光励起電子-格子ダイナミクスの観測

(東北大院・理¹, 東北大学・理²)○五月女光¹, 東遥介¹, 朝見翔², 梶本真司¹, 福村裕史¹

Photoexcited electron-lattice dynamics in gold island films observed by
sub-picosecond X-ray diffraction and transient absorption spectroscopy

(Tohoku Univ.¹)○Hikaru SOTOME¹, Yosuke AZUMA¹, Sho ASAMI¹, Shinji KAJIMOTO¹, Hiroshi FUKUMURA¹

【序】金属ナノ構造体は表面プラズモン共鳴に由来する特異な光学的性質を示す。このようなナノ構造体における光励起ダイナミクスはこれまで主に過渡吸収分光法により調べられてきた[1][2]。これらの先行研究では光励起によって生成した”hot electron”及び格子へのエネルギーの緩和を吸光度変化から議論している。しかし、分光学的手法で観測しているのは電子状態の変化であり、格子の過渡的变化まで含めたダイナミクスを議論するには十分とは言えない。そこで本研究では電子状態の変化だけでなく格子の変化も直接的に観測するため、金ナノ構造体に対して従来の過渡吸収分光に加えサブピコ秒時間分解 X 線回折法を適用して興味深い結果を得たので、その成果について報告する。

【実験】真空蒸着法によりマイカ上に作製した島状構造を持つ金薄膜を試料とした。この金島状膜の定常 X 線回折像、原子間力顕微鏡像及び消衰スペクトルを測定した結果、表面に(200)面を持ち、直径 20 nm、高さ 1-2 nm の凹凸構造を有することが確認できた。また、590 nm 付近にプラズモン吸収を示した。過渡吸収分光(Tr. Abs.)では Ti : Sapphire 再生増幅器の基本波(800 nm, 150 fs)を 2 つに分け、一方を第 2 次高調波(400 nm)に変換し励起光とした。もう一方を循環水セル中に集光することにより発生させたフェムト秒白色光を観測光とした。時間分解 X 線回折法(TR-XRD)では、Tr. Abs.と同様に 2 つに分けた基本波のうち一方を第 2 次高調波に変換しポンプ光とした。もう一方を対物レンズ(Mitsutoyo, M Plan Apo 20x)を用い鉄柱ターゲットに集光照射することによりレーザープラズマを形成し X 線を発生させた。対物レンズの焦点付近にヘリウムガス流を導入することで X 線発光強度を増加させた[3]。レーザープラズマより発生した X 線の一部を X 線レンズ(IFG, elliptical capillary)を用い試料に照射し、回折された X 線を X 線 CCD(Andor, DY420-FI-DD-9FZ)を用いて検出した。相互相関を測定することが困難なポンプ光とプローブ X 線の時間原点は、TR-XRD 光学系においてプローブ X 線の代わりに鉄柱ターゲットからの散乱光と 400 nm の励起光との相互相関をとることにより決定した。この方法により ±1.7 ps の精度で時間原点が決定できる。

【結果と考察】図 1 に 400 nm 励起による金島状膜の過渡吸収スペクトルを示す。400 nm における光励起は金のバンド間遷移(5d → 6sp)に相当する。この過渡吸収スペクトルには、560 nm 付近のプラズモンバンドのブリーチング及び 480 nm と 650 nm 付近の過渡吸収が確認できる。480 nm の過渡吸収は光励起直後に現れ、その後 12 ps の時定数で減衰した。560 nm のブリーチング信号も同様の時定数で回復する様子が見られる。それに対して、650 nm の過渡吸収は 7 ps で立ち上がり 50 ps で減衰した。480 nm における過渡吸収は光励起により 6sp バンドに生成した”hot

electron”の過渡吸収であり、その減衰は光励起後の高い電子温度が電子-フォノン相互作用により冷えていく過程に対応すると考えられる[1]。650 nm の過渡吸収の立ち上がり時間と減衰時間は既報に報告例はないが、プラズモンバンドのブリーチング信号が観測された領域の長波長側にプラズモンに起因する過渡吸収が示唆されている[2]。そのため、この過渡吸収は高温の電子に由来するプラズモンの吸収と考えられる。次に光励起に伴う格子ダイナミクスを直接観測するため、TR-XRD 測定を行った。図 2 に金島状膜の時間分解 X 線回折像を示す。光励起後、数ピコ秒の時間スケールで(200)面の回折ピークの低角度シフトが観測された。その大きさは約 0.006 deg.であり、これは 20 fm の微小な面間隔の膨張に相当する。図 3 に 560 nm, 480 nm, 650 nm における吸光度変化と回折ピーク位置の時間変化を示す。Tr. Abs.測定では、高い電子温度が格子温度との間で平衡に至るまでにかかる時間は 12 ps と見積もられるのに対して、TR-XRD 測定では 6 ps の時定数で回折ピークのシフトが観測された。この結果は Tr. Abs.測定で観測されたよりも速く電子から格子へエネルギーが緩和し格子の膨張が起こっていることを意味している。発表ではこれらの Tr. Abs.測定と TR-XRD 測定の結果に基づいて、金島状膜の電子-格子ダイナミクスについて詳細に議論する。

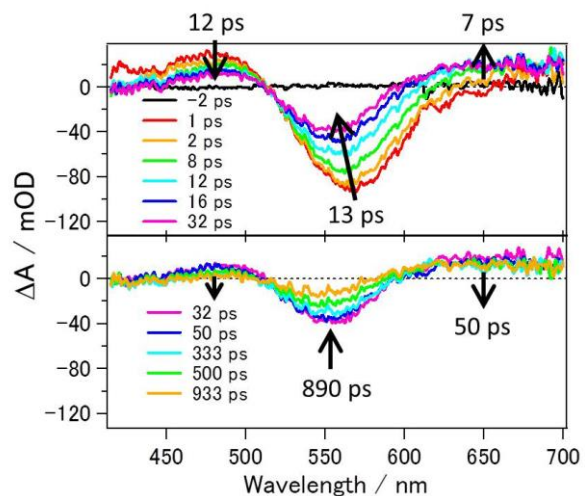


図 1. 金島状膜の過渡吸収スペクトル

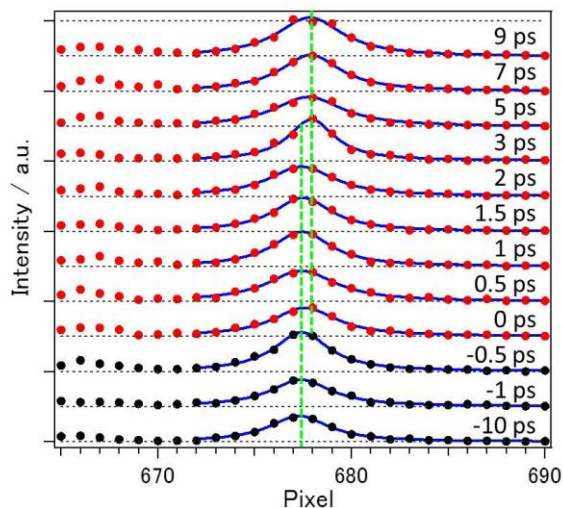


図 2. 金島状膜の時間分解 X 線回折像

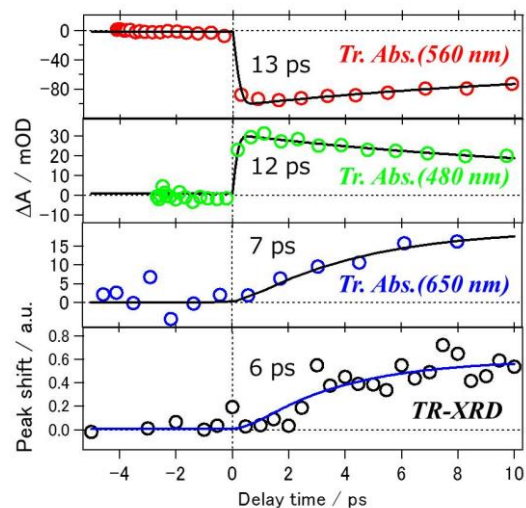


図 3. 吸光度変化と回折ピーク位置の時間変化

【参考文献】

- [1] S. Link, M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem. B, **103**, 8410(1999).
- [2] S. Link, C. Burda, Z. L. Wang, M. A. El-sayed, J. Chem. Phys., **111**, 1255(1999).
- [3] M. Hada, J. Matsuo, Appl. Phys. B, **99**, 173(2010.)

Interface effects on H₂ adsorption and dissociation on gold clusters supported on the rutile TiO₂(110) surface

(Kyoto University*, Hokkaido University**) ○Andrey Lyalin*, Min Gao**,
Satoshi Maeda*,**, Tetsuya Taketsugu*,**

Gold nanoparticles demonstrate their great potential as an effective catalyst for hydrogenation reactions. However, mechanisms of such catalytic reactions are largely not understood. In the present work we focus on the elucidation of mechanisms of H₂ activation and dissociation on the small free and supported gold clusters. It is demonstrated that adsorption of H₂ on gold clusters depends on cluster size, geometry structure, cluster flexibility and interaction with the support. In particular the role of the rutile TiO₂(110) surface in the processes of H₂ adsorption and dissociation on the supported gold clusters is discussed.

We introduce a global reaction route mapping (GRRM) approach to find chemical bond activation pathways catalyzed by small free gold clusters Au_n (n=1–11) with the use of anharmonic downward distortion following (ADDF) and artificial force induced reaction (AFIR) methods [1-3]. The calculations have been performed as follows: (1) automated search for isomers of free gold clusters by ADDF method; (2) physical and chemical adsorption of H₂ on the obtained gold clusters by AIFR method; (3) refining the obtained AFIR paths to find transition states (TSs) for H-H bond dissociation. All calculations are carried out using density-functional theory (DFT) with the PBE gradient-corrected exchange–correlation functional [4]. The results of our calculations demonstrate that H₂ molecule prefers to bind to the low-coordinated gold atoms on the most stable cluster isomer. However, in that case the barrier for H₂ dissociation can be relatively high. On the other hand in GRRM approach both the global minimum (GM) and several local minima (LM) are considered simultaneously on the basis of ADDF and AFIR methods. Such approach allows one to reduce considerably the barriers for H₂ dissociation, as it is shown in Figure 1.

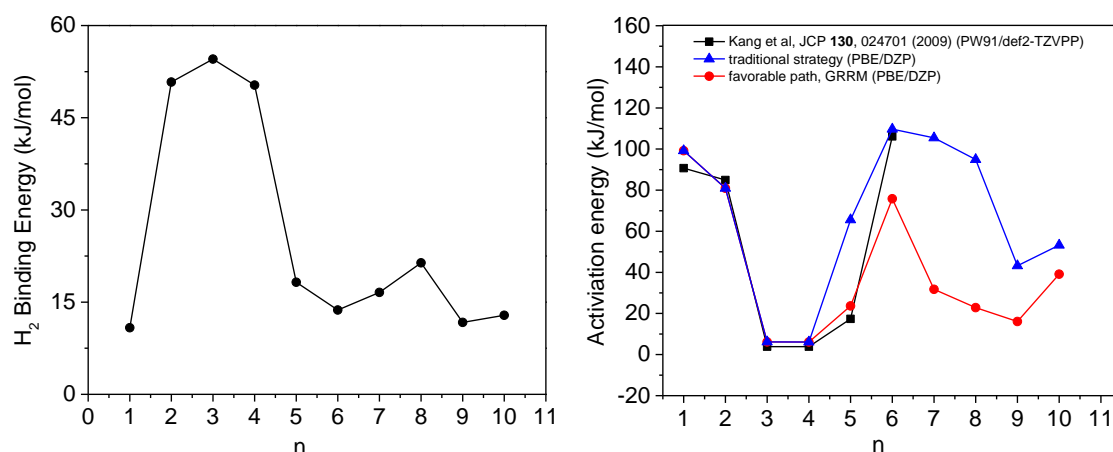


Figure 1. Binding energy of H₂ adsorbed on Au_n clusters as a function of cluster size (left); activation energy for H₂ dissociation obtained with the use of the traditional strategy (triangles) and GRRM approach (dots) as a function of cluster size (right).

It is well known that the support material can play an important role in the catalytic processes, considerably influencing the chemical reactivity of the supported clusters [5]. Thus, recently it was demonstrated experimentally that the perimeter interface between the cluster and the support material can play the role of active sites for hydrogen dissociation by gold nanoparticles on TiO₂ support [6]. Therefore we have performed theoretical calculations of adsorption and dissociation of H₂ molecule on the gold clusters supported on the rutile TiO₂(110) surface [7]. We have demonstrated that TiO₂(110) support considerably affects geometry structure of the supported gold clusters and promotes adsorption and dissociation of H₂ on Au_n/TiO₂. In particular, formation of the OH group near the supported gold cluster is an important condition for H₂ dissociation, as it is shown in Figure 2. The active sites for H₂ dissociation are located in the vicinity of the low coordinated oxygen atoms on the rutile TiO₂(110) surface [7]. This, combination (interplay) of several factors such as geometry structure, cluster dimensionality, presence of the low coordinated oxygen atoms in the vicinity of the cluster-surface interface, etc. are important for H₂ dissociation.

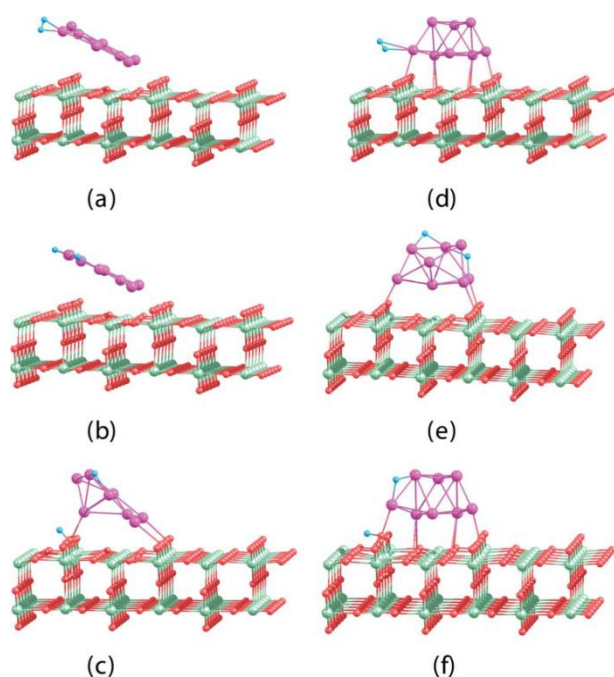


Figure 2. Optimized geometries in the case of (a) molecular adsorption of H₂ on Au₈(2D)/TiO₂, $E_b = 23$ kJ/mol; dissociative adsorption of H₂ on Au₂(2D)/TiO₂: (b) dissociation of H₂ on supported Au₂(2D), $E_b = 72$ kJ/mol; (c) dissociation of H₂ with formation of the OH group on O(2) bridge atom, $E_b = 150$ kJ/mol. Optimized geometries in the case of (d) molecular adsorption of H₂ on Au₈(3D)/TiO₂, $E_b = 9$ kJ/mol; dissociative adsorption of H₂ on Au₂(3D)/TiO₂: (e) dissociation of H₂ on supported Au₂(3D), $E_b = 53$ kJ/mol; (f) dissociation of H₂ with formation of the OH group on O(2) bridge atom, $E_b = 92$ kJ/mol.

References

- [1] K. Ohno and S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 277 (2004).
- [2] S. Maeda and K. Morokuma, *J. Chem. Phys.* **132**, 241102 (2010).
- [3] S. Maeda, K. Ohno, and K. Morokuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 3683 (2013).
- [4] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- [5] M. Gao, A. Lyalin, and T. Taketsugu, *J. Chem. Phys.* **138**, 034701 (2013).
- [6] T. Fujitani, I. Nakamura, T. Akita, M. Okumura, and M. Haruta *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 9515 (2009).
- [7] A. Lyalin and T. Taketsugu, *Faraday Discuss.* **152**, 185 (2011).

金銀合金ナノ粒子の脱合金化の粒径依存性

(東北大学 WPI-AIMR)

○伊藤 良一, 藤田 武志, 平田 秋彦, 陳 明偉

【序】多孔質構造を持つ金属は金属表面積を最大限に利用できる有用な素材である。多孔質構造を持たせるには様々な方法があるが、古来から最も使われている方法は標準電極電位差を利用した脱合金化による多孔質形成法である。その代表例に金銀合金がある。金銀の脱合金化は標準電極電位の差を利用した銀の選択的溶出である。この手法を使用すると銀のみが溶け金が溶け残り、溶け残った金が骨格となり多孔質を形成する。しかしながら、合金の大きさがナノサイズにまで減少すると幾何学構造ポテンシャルエネルギーが上昇し微小金属は自己溶解を起こす。このため、多孔質構造が形成されるには合金サイズがある一定上より大きい必要があると考えられている。本研究は 7-20 nm の金銀合金ナノ粒子を用いて標準電極電位差由来の銀の選択的溶出と幾何学構造ポテンシャルエネルギー由来の金と銀の同時溶出(自己溶解)の観点で多孔質が形成される本質の理解を行いたい。

【実験】180 度に過熱した長鎖アルコール溶媒に金酢酸と硝酸銀を投入し熱還元を行うことで 7-20 nm の $\text{Au}_{30}\text{Ag}_{70}$ 合金ナノ粒子を合成した。合成した AuAg 合金ナノ粒子をカーボンブラックに吸着させ、60 度に過熱した後、硝酸水溶液に少しずつ加えた。5~20 分攪拌したのち、遠心分離機を用いて合金ナノ粒子を分離し精製した。精製した試料を球面収差補正走査透過型電子顕微鏡(Cs-TEM)を用いて脱合金状態を確認し、粒子サイズによる脱合金化の違いを観察した。また、その場元素分析(EDS)を行うことで金と銀の比率もチェックも同時に行った。

【結果と考察】図 1 は 15-20 nm の金銀合金ナノ粒子に対し硝酸を用いて脱合金化する前とした後の電子顕微鏡像である。脱合金化する前は球形を保ち、元素マッピングより金と銀がほぼ一様に分散していることを確認した。その後、異なる脱合金化時間でそれぞれ脱合金を行い、脱合金化の過程の断片的な観測を行った。まず、脱合金の初期過程では図 1 中段のように窪みが発生し、くぼみの周りの金濃度が上昇していることが明らかとなった。図 1 下段では、さらに脱合金が進んで窪みが貫通し穴が形成された。元素マッピングの結果から窪みの周辺部の金濃度がより濃く上昇していることがわかった。これらから、金銀合金の脱合金化は標準電

極電位の差により銀が溶出していく、金が表面拡散して窪みの周りに追いやられたのではないかと考えられる。しかしながら、7-20 nm の全ての金銀合金粒子が脱合金化して穴を形成することは無かった。穴が開く粒子と穴が開かない粒子の差を調べ

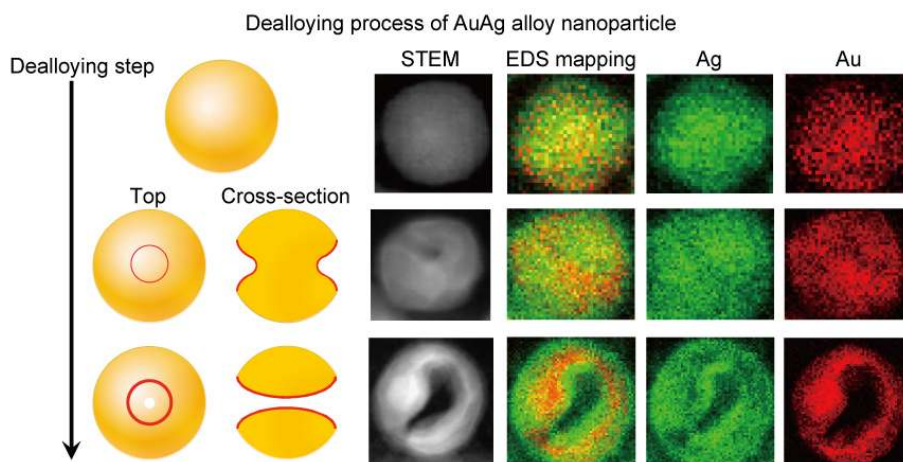


図 1 金銀合金ナノ粒子の脱合金化ステップの電子顕微鏡像(STEM)とその元素マッピング。

るために、穴が形成されていない粒子の粒径とその合金比率を詳細に調べた。

図 2 は脱合金化条件で反応させたにも関わらず脱合金化されなかった金銀合金ナノ粒子の粒径とその合金比率をプロットしたものである。まず、粒径が大きい場合は銀の原子濃度が金の原子濃度に対して 70%から 30%まで落ち込んでいる。これは粒径が大きいと、幾何学構造由来の構造ポテンシャルエネルギーによる金と銀の同時溶出(自己溶解)よりも、標準電極電位差による銀の選択的溶出が起こっていることを意味している。粒径サイズが減少していくにつれ、ある一定の粒径サイズを下回ると粒子が持つ銀の原子濃度比が徐々に上昇していくことがわかる。

これはある粒径サイズにおいて銀の標準電極電位が持つ化学ポテンシャルエネルギーと幾何学構造由来の構造ポテンシャルエネルギーが拮抗したからだと考えられる。そしてその粒径サイズより粒径が小さくなると、幾何学構造由来の構造ポテンシャルエネルギーが銀の標準電極電位が持つ化学ポテンシャルエネルギーを上回り、その結果、金と銀の同時溶出が優位に起こり原子濃度比が脱合金前の合金比である金 30%銀 70%に近づいていくと解釈することが出来る。この粒径サイズを脱合金化限界サイズとみなすことが出来る。つまり、脱合金化限界サイズ 11~14 nm の前後で銀の原子濃度の比率が変化し始めることから、11 nm 付近で金と銀の同時溶出が起こり始めていると考えられる。これにより金も溶出してしまったために金骨格が成長せず穴(多孔質)が形成されないといえる。一方で、14 nm 以上の粒径が大きいにも関わらず、穴が開かない粒子が少なからず存在しておりその明確な理由が得られていない。一つの可能性として、11 nm 以下の金銀合金ナノ粒子から流失してきた金イオンが粒径の大きい粒子の表面にある銀と置換反応(Galvanic replacement: $\text{Au}^+ + \text{Ag} \rightarrow \text{Au} + \text{Ag}^+$)を起こし、表面が金によって覆われ脱合金化の進行を阻害していると予想される。

以上より、脱合金化限界サイズを下回ると幾何学構造由来の構造ポテンシャルエネルギーが標準電極電位差による銀の溶出ポテンシャルエネルギーを上回り、多孔質形成に多大な影響を与えていると考えられる。本講演では、詳細な実験データと照らし合わせて脱合金の仕組みを紹介する予定である。

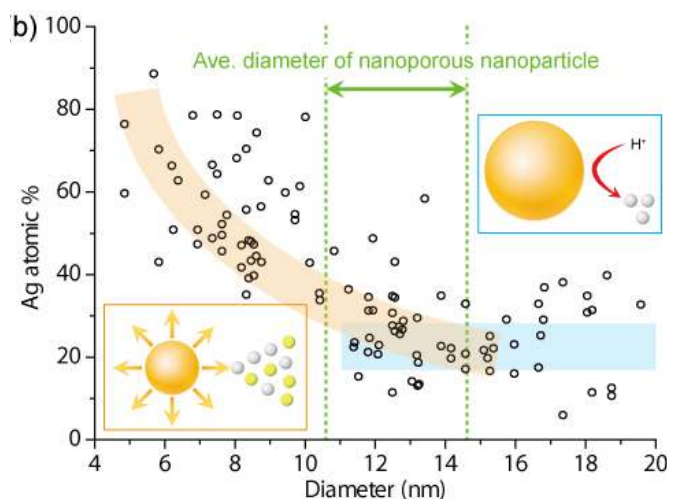


図 2 金銀合金ナノ粒子の粒径分散とその合金比率. 白球が銀イオン、黄球(灰色)が金イオン.

新規 Au@PdAg@Ag ナノロッドの液相合成と Pd-Ag 間の自発的合金化機構

(九大院・総理工¹, 九大・先導研²)

○竹村 晃一¹, 中島 幸範¹, 宇都 慶子², 辻 正治^{1,2}

Synthesis of Au@PdAg@Ag nanorods in liquid phase and mechanism of spontaneous alloying between Pd and Ag

(Graduate School of Eng. Sci.¹, IMCE², Kyushu University)

○Koichi Takemura¹, Yukinori Nakashima¹, Keiko Uto², Masaharu Tsuji^{1,2}

【序】 金属ナノ微粒子は、量子サイズ効果等により、バルク金属とは異なる反応性や物性を示すことが知られている。金属ナノ微粒子の特性は、サイズ、組成、形状の3つのパラメータに依存する。サイズが小さいほど単位質量あたりの表面積が大きくなり、触媒活性が上昇する。また、組成変化させて、合金構造やある金属を他の金属で覆ったコア・シェル構造などを形成することにより、機能化する。さらに、形状の違いは、粒子表面の結晶面の違いを伴うため、触媒特性の変化を引き起こす。このようなことから、サイズ、組成、形状を制御することは金属ナノ微粒子を応用する上で重要である。

本研究では、Au@Pd@Ag 三元系ナノロッドの合成を Pd 中間シェル、Ag 外殻シェルの2段階合成で試みた。その結果、最外殻の Ag 層は Pd 層と合金化して PdAg 合金層を形成した後に、Ag 層が PdAg 層上に析出し、新規 Au@PdAg@Ag 三層コア・シェル微粒子の合成に成功したので報告する。

【実験】 Au@PdAg@Ag ナノロッドは、以下の2段階で合成した。得られた微粒子の構造評価は、透過型電子顕微鏡(TEM)、エネルギー分散型 X 線分光器(EDS)、制限視野電子回折(SAED)法を用いて行った。また反応時間 10, 30 分と 1~9 時間で試料のサンプリングを行い、微粒子成長過程を観察した。

Au@Pd ナノロッドの合成：市販の Au ナノロッド、四塩化パラジウム酸、アスコルビン酸(還元剤)、CTAB(表面保護剤)、蒸留水を混合し、40°Cで5時間攪拌して Au@Pd ロッドを合成した。

Au@Pd@Ag ナノロッドの合成：Au@Pd ナノロッド、硝酸銀、アスコルビン酸(還元剤)、水酸化ナトリウム、蒸留水を混合し、60°Cで9時間攪拌して Au@Pd@Ag ナノロッドの合成を試みた。

【結果と考察】 Fig. 1 に1段階目で合成した Au@Pd ナノロッドの TEM, TEM-EDS 画像を示す。図より、Au ナノロッドが Pd によって被覆された、直方体形状のロッドが合成されたことがわかる。また、SAED 像より、このロッドは(100)面で覆われていることがわかった。この Au@Pd 微粒子を種として2段階目の合成を行った。生成物を種々の時間でサンプリングした結果の例として、反応時間 10 分、9 時間で合成した微粒子の TEM, TEM-EDS, SAED 像を Fig. 2, Fig. 3 にそれぞれ示す。Ag⁺を10分間還元しても Fig. 2(a)の TEM 像か

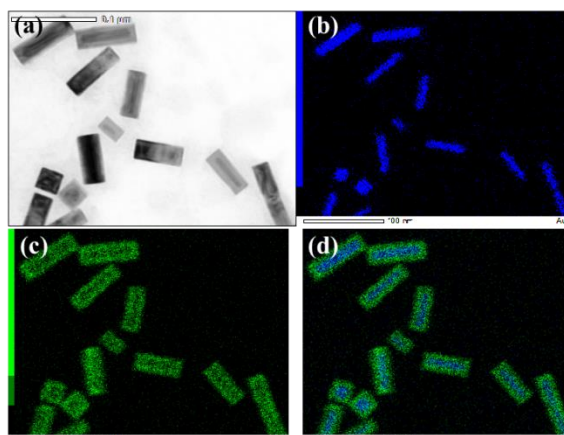


Fig. 1. Au@Pd ナノロッド (a) TEM 像, (b) Au 原子分布, (c) Pd 原子分布, (d) (b, c)の重ね書き

らは微粒子の形状変化は確認されなかった。Fig. 2(b-e)に示す EDS 像からは、Pd シェルが Ag と合金化していることが明らかになった。これは、Pd 微粒子存在下で Ag^+ を還元させると、 60°C という低温でも Pd@Ag コア・シェル構造は生成せず、PdAg 合金が生成することを示す初めての結果である。Fig. 2(f)は、1 つの微粒子の SAED 像であり、Au@PdAg 微粒子の表面が(100)面で構成されていることを示している。

反応時間9時間では Fig. 3(a)の TEM 像に示すように、直方体の粒子サイズが Au@Pd と比べて大きな微粒子が得られた。Fig. 3(b-e)の EDS 像から、Pd シェル層は Ag と合金化していること、PdAg 合金層の長軸面に Ag 層がブロック状に析出・成長していることが確認できる。微粒子成長過程の観察から、Ag の析出はロッドの多面で均一に同時に起こるのではなく、1 面のみから起こっていることが示唆された。Fig. 3(f)は、1 つの微粒子の SAED 像であり、回折スポットから Au@PdAg@Ag の Ag は、Au@PdAg 微粒子と同じく(100)面で構成されていることがわかった。このことは Ag 層が PdAg 合金層上にエピタキシャル成長していることを示している。本研究結果をまとめると、Au@PdAg@Ag ナノロッドは Scheme 1 に示すように、まず Ag^+ が Pd シェル面上で還元後 PdAg 合金層を形成し、その後 PdAg 合金中の Ag 濃度が限界固溶度を超えると、Ag がブロック状にエピタキシャル成長するという特異な機構で生成することが示唆された。

この PdAg 合金化における Pd シェルの形状依存性を調べるために、ダンベル形状の Au@Pd ナノロッドを合成し、同様に Ag^+ を還元させたところ、Au@PdAg@Ag 微粒子の生成が観察され、PdAg 合金層の Ag 固溶度はダンベル形状の方が直方体形状と比べて高いことがわかった。

この PdAg 合金化における Pd シェルの形状依存性を調べるために、ダンベル形状の Au@Pd ナノロッドを合成し、同様に Ag^+ を還元させたところ、Au@PdAg@Ag 微粒子の生成が観察され、PdAg 合金層の Ag 固溶度はダンベル形状の方が直方体形状と比べて高いことがわかった。

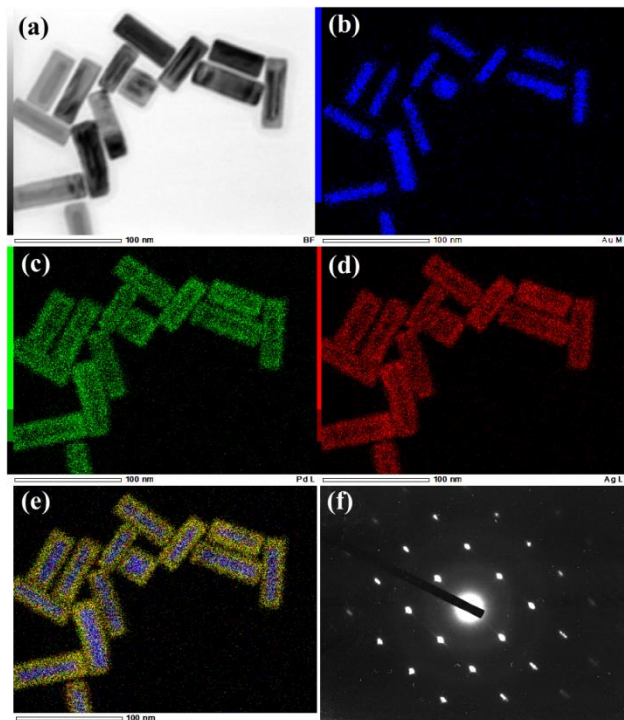


Fig. 2. 反応時間 10 分で合成した Au@PdAg ナノロッド
(a) TEM 像, (b) Au 原子分布, (c) Pd 原子分布, (d) Ag 原子分布, (e) (b-d)の重ね書き, (f) SAED 像

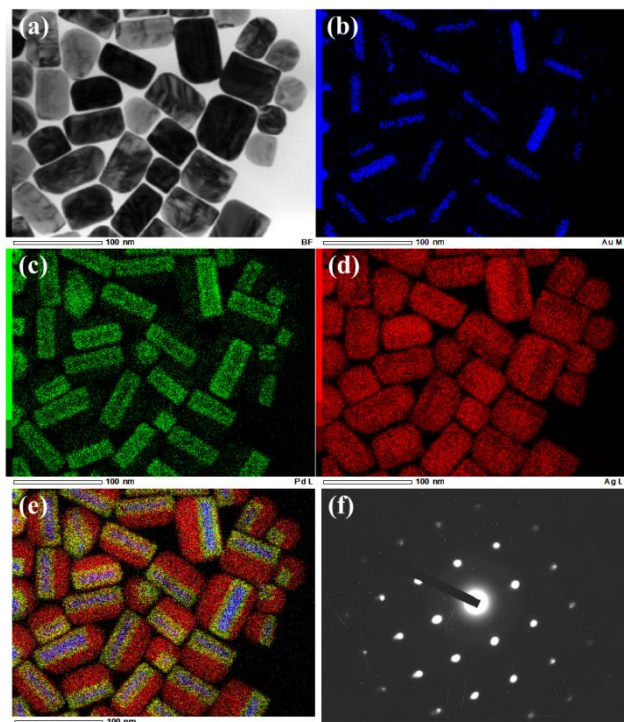
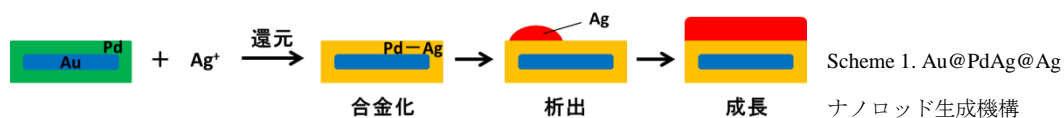


Fig. 3. 反応時間 9 時間で合成した Au@PdAg@Ag ナノロッド
(a) TEM 像, (b) Au 原子分布, (c) Pd 原子分布, (d) Ag 原子分布, (e) (b-d)の重ね書き, (f) SAED 像



Au-Cu 系コアシェルナノ粒子の合成とその成長

(九大院・新領域¹⁾、九大・先導研²⁾、九大院・総理工³⁾)

○吉田 友紀¹⁾、池堂 浩史³⁾、服部 真史²⁾、辻 正治¹⁾²⁾³⁾

Synthesis and growth of Au-Cu core-shell nanoparticles

(Graduate School of Integrated Frontier Science, Kyushu Univ.¹⁾, Institute of Materials Chemistry and Engineering, Kyushu Univ.²⁾, Graduate School of Engineering Science, Kyushu Univ.³⁾

○Yuki Yoshida¹⁾, Koji Ikedo³⁾, Masashi Hattori²⁾, Masaharu Tsuji¹⁾²⁾³⁾

【諸言】コアシェル型ナノ粒子は、複数の金属種から構成され、それらが層状に重なった構造をもつ。そのためコア金属とシェル金属の双方の性質が影響し合い特異な性質を示し、注目されている。このコアシェル型ナノ粒子において、異なる金属種の界面をエピタキシャルに成長させるためには、金属間の格子不整合度が5%以下であることが必要と言われてきた[1]。しかし我々は最近、より大きな格子不整合度をもつ系においても、コアシェル型ナノ粒子のコア-シェル界面でエピタキシャル成長が生じることを確認している。中でも Au-Pd-Cu 系コアシェル型ナノ粒子におけるエピタキシャル成長では、Au-Pd コアへ Cu が成長する際、これまでに定義されている二つの成長モード(図 1)、島状成長、層状成長とは異なり界面上の 1 点から粒子全体へ成長する成長モードを観測している[2]。本研究では、この特異な成長モードについてさらなる知見を得ることを目的とし、Au-Pd-Cu 系からバッファー層を除いた Au-Cu 系においてエピタキシャルな界面をもつコアシェル型ナノ粒子の合成を試みるとともに、その成長モードを分析した。

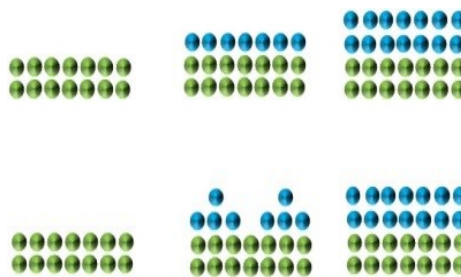


図 1 層状成長(上)と島状成長(下)

【実験】臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB)を含む Au ナノロッド水溶液 (大日本塗料 W4)を遠心分離にかけ、余分な CTAB を除去した。これを 10 mL の蒸留水に再分散させ、 $2.5 \times 10^{-4} \text{ M}$ とした。そこへ保護・分散剤として $3.75 \times 10^{-2} \text{ M}$ のヘキサデシルアミン(HDA)5 mL、先駆体として $1.67 \times 10^{-2} \text{ M}$ の塩化銅(II)二水和物 1.5 mL、還元剤として 0.02 M の D(+)-グルコース(GLC)2.5 mL を順に加え攪拌した。20 分間 Ar 雰囲気下で攪拌を続けたのち、オイルバスを用いて 97 °C で 12 時間加熱、攪拌した。生成物の形状、化学組成を透過型電子顕微鏡(FE-TEM)を用いて観察した。加熱途中の粒子をサンプリングし、観察することにより成長過程を調査した。

【結果・考察】加熱時間毎に生成されている粒子の TEM 像を図 2 に示す。加熱 12 時間後に生成されている粒子を観察すると Au ロッド上に Cu がエピタキシャル成長したことを示すモアレパタ

ーンが見られた。コアに用いた Au ロッドの形状と SAED 観察から、この粒子は側面に(110)面、底面に(100)面をもつ直方体の粒子であると推測される。加熱 3 時間後のサンプルを観察すると、

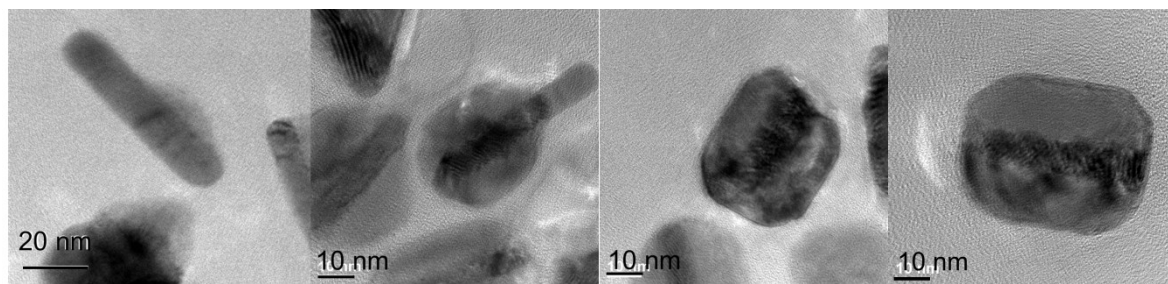


図 2 Au-Cu 系コアシェルナノ粒子の成長過程(左から 3 h、6 h、9 h、12 h)

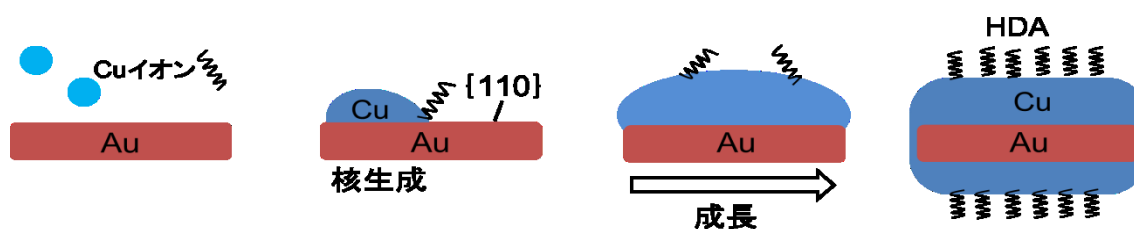


図 3 Au-Cu 系コアシェルナノ粒子の成長モデル

多数の Au ロッドの側面に Cu の核が生成していた。加熱 6 時間後の観察において、Au ロッドの片側に Cu シェルが偏って存在する粒子が多く見られることから、Cu シェルは最初の核を起点に成長していると考えられる。これは Au-Pd-Cu 系と同じ成長モードである(図 3)。よって Pd のバッファー層の有無、すなわち格子不整合度とは別のファクターが成長モードの決定に関与している可能性が高い。そこで粒子の形状に影響すると言われる[3]ハロゲンについて調べるため、先駆体の塩化銅(II)二水和物を酢酸銅(II)二水和物に変え、その他同一条件で合成を行った。その結果、加熱開始 3 時間後のサンプルにおいて、Au ロッド上に Cu が層状成長している粒子が多数存在した。しかしこの粒子は、加熱 12 時間後にはロッド形状を維持しておらず、球状の粒子やコアシェル化していない Cu のみで構成された粒子が目立った。このことから、Cl イオンは粒子の形状と Cu シェルの成長モードの決定に大きく影響していることが示唆される。Cl イオンが保護・分散剤である HDA の親水基部分と静電的につながることにより、特定の面を選択的に保護する機能をもつ分子鎖となり、Cu シェルの形成に作用しているのではないかと考えている。

[1]F. Fan et.al. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 6949-6951

[2]M. Tsuji. et.al. *CrystEngComm*, 2013, 15, 6553-6563

[3]C.L.Lu. et.al. *J.Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 14546-14553

1C21

高出力インパルスマグネトロンスパッタリング法を用いた

高強度サイズ選択的ナノクラスターイオン源の開発

(¹慶大理工・²JST-ERATO) ○角山寛規^{1,2}, 張初航^{1,2}, 赤塚紘己¹,
関屋洋希¹, 永瀬友美¹, 小林諒太¹, 菅彰一郎¹, 中嶋敦^{1,2}

Development of Intensive Ion Source for Size-selected Nanoclusters based on
High Power Impulse Magnetron Sputtering

(¹ Keio Univ., ² JST-ERATO) ○Hironori Tsunoyama,^{1,2} Chuhang Zhang,^{1,2}

Hiroki Akatsuka,¹ Hiroki Sekiya,¹ Tomomi Nagase,¹ Ryota Kobayashi,¹

Shoichiro Suga,¹ Atsushi Nakajima^{1,2}

【序論】 サイズ (構成原子数) によって物性が著しく変化するナノクラスターは、ボトムアップによる物質科学という観点から魅力的な物質群である。これらに固有の性質を活かして、機能性物質やデバイスとして応用へつなげるためには、サイズ選択されたナノクラスターを高強度に生成する技術が必要不可欠である。本研究では、高出力インパルスマグネトロンスパッタリング法 (HiPIMS) と質量選別器を組み合わせた、高強度・サイズ選択ナノクラスターイオン源を開発し、パルス変調によるサイズ制御を試みた [1]。

【実験装置】 液体窒素で冷却した成長セル内に、2 インチのマグネトロンスパッタリング (MSP) 源を配置し、ターゲットの表面付近に導入した Ar ガス (100 sccm) を直流 (DC) もしくはパルス電源によって放電させ金属原子およびイオンを生成した。成長セル内に導入した低温の He ガス (200-500 sccm) によって、ナノクラスターへと成長させた。生成したナノクラスターは、差動排気された質量分析計部に導かれ、イオンガイドおよびイオン偏向器によって特定の電荷をもつイオンのみを選別した後、四重極質量分析計 (Q-MS) およびファラデーカップイオン検出器によってサイズ分布を測定した。DC-MSP は、定電力モードで制御した。HiPIMS には、変調パルス型の放電電源を用い、パルス長 1 ms 程度、繰り返し 10-180 Hz、ピーク出力 200-600 W で使用した。

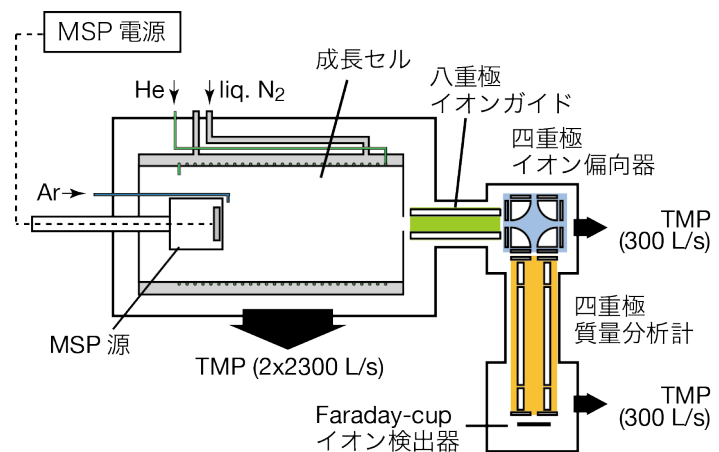


図 1. マグネトロンスパッタリング型質量選別クラスターイオン源の概略図

【HiPIMS による高強度化】 図 2 に DC-MSP 法および HiPIMS 法のそれぞれにおいて、ナノクラスターイオンの強度が最大となるように最適化して得られる、Ag ナノクラスター負イオンの質量スペクトルを示す。質量スペクトルには、 Ag_n^- ($n=1-70$) が連続的に観測されており、既知の魔法数 ($n=7, 17, 33, 57$) が強く観測されることはなかった。これは、生成したナノクラスターが原子の蒸発などによって解離することが抑えられているためであり、内部温度が十分に冷却されていることを示している。HiPIMS 法 (図 2a) において、最も強く観測されている $n=19$ の強度は 1.9 nA 程度であり、既報のサイズ選別ナノクラスターイオン源 [2-4] と比べて数十倍程度高い。これは、ガイド内径の拡大やイオン光学系間でのイオン散逸を抑えられたことに加え、高電圧・低周波数のイオンガイド [4] によってイオン透過率が高められたためである。加えて、HiPIMS 法 (図 2a) において、ほぼ同程度の平均出力の DC-MSP 法に比べ 2 倍程度のイオン強度増大が見られた。同様の傾向は、Ag ナノクラスター正イオンでも観測された。これは、パルス放電によってプラズマ中の荷電粒子の密度が高まり [5]、生成するイオン種の量が増えたためと考えられる。

【パルス変調によるサイズ制御】

図 3 に、HiPIMS 法において、10 Hz の繰り返しでピーク出力を変化させた場合の、Ag ナノクラスター負イオンのサイズ分布の変化を示す。いずれの場合にも、比較的サイズ分布の狭いナノクラスターが生成しており、ピーク電力の増大に伴って、平均サイズが 2 から 60 量体まで増加することがわかる。これは、DC-MSP 法において、数十量体領域でのサイズ制御が難しいこと [6] と対照的である。Q-MS の入口レンズにてパルス放電によって生じるイオンの時間分布を測定したところ、(1) イオンの群速度 (5 m/s) がほぼバッファーガスの流速 (2.4 m/s) と同程度であり熱平衡に達していること、(2) 1 ms の放電で生成したイオン群は成長セル内で 100 ms 程度まで広がっていることがわかった。成長セル内での He 原子の衝突数は、イオン (22×10^4 回)、中性 (8×10^4 回) とともに大きいことから、十分に熱平衡に達しており、両者ともにバッファーガスと同程度の群速度で運動していると考えられる。また(2)より、10 Hz 以下の繰り返し周波数では、成長セル内において、個別の放電現象によって生じたイオン群同士の重なりはほとんどないと考えられる。MSP 法では、スパッタによって中性原子もしくは原子イオンが生成していることから、ナノクラスターの成長は、単一群内において、Ag⁻イオンに中性原子が付着することで進行していると考えられる。すなわちこのサイズ変化は、ピーク電力の増加によって、各イオンバンチ内の Ag 原子の密度が高まったために、平均サイズが増大したものと考えられる。一方、繰り返し周波数によっても平均サイズが変化し、繰り返し周波数を 20 Hz 以上に大きくすると、繰り返しの増大に伴って平均サイズが高質量側にシフトした。これは、成長セル内で各イオンバンチ間が重なることによって、成長に寄与できる Ag 原子の密度が高まったためと考えられる。

本研究で開発した HiPIMS 型ナノクラスターイオン源は、パルス放電による高いプラズマ密度によって、従来の数~数十倍程度の高強度を達成した。さらに、ピーク電力や繰り返しを変化させることで、数から数十量体領域のナノクラスターをサイズ制御して生成することができた。

[1] H. Tsunoyama et al. *Chem. Lett.* 印刷中. [2] R. E. Palmer et al., *Nature Mater.* **2003**, 2, 443. [3] S. Pratontep et al., *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, 76, 045103. [4] H. Yasumatsu et al., *J. Phys. Conf. Series* **2009**, 185, 012057. [5] M. Hála et al., *Surf. Coat. Technol.* **2012**, 206, 4186. [6] M. Ganeva et al., *Contrib. Plasma Phys.* **2012**, 52, 881.

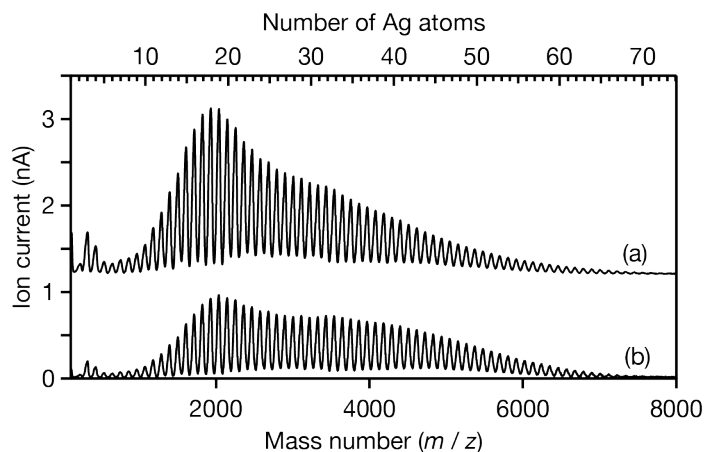


図 2. HiPIMS 法 (a) および DC-MSP 法 (b) によって生成した Ag ナノクラスター負イオンの質量スペクトル. (a) ピーク出力 200 W, 繰り返し周波数 100 Hz, Ar 100 sccm, He 600 sccm, 平均出力 30 W. (b) 平均出力 15 W, Ar および He 流量は (a) に同じ.

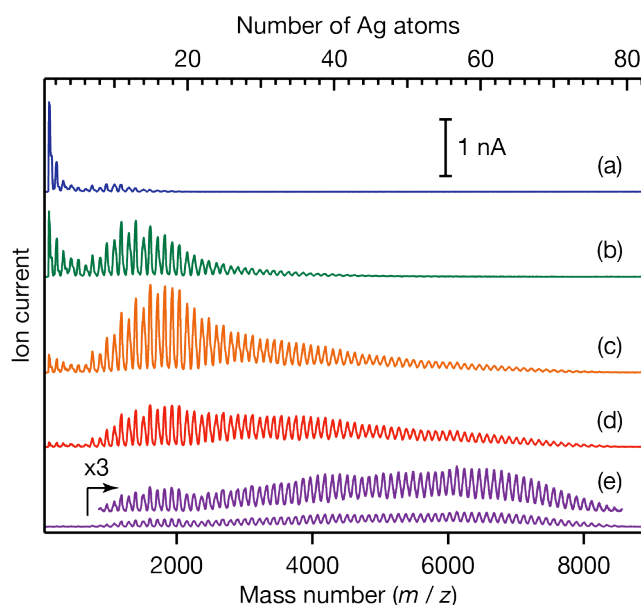


図 3. HiPIMS 法におけるピーク電力を変化させた場合の Ag ナノクラスター負イオンのサイズ変化. (a) 220 W, (b) 290 W, (c) 350 W, (d) 380 W, (e) 560 W. 繰り返し周波数 10 Hz, Ar 120 sccm, He 600 sccm.